

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172457

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08L 27/04

C08K 3/22

C08K 5/098

(21)Application number : 11-355805

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor : WATANABE KIYOSHI

(54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION WITH CONSIDERATION OF ENVIRONMENT, AND INSULATED WIRE, TAPE AND TUBE USING THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retardant resin composition not causing environmental pollution and capable of realizing products not having a trouble in drying an unsaturated polyester-based impregnating varnish, and to provide an insulated wire, a tape and a tube using the same composition.

SOLUTION: A halogen-based resin composition with consideration of the environment comprises 100 pts.wt. of a halogen-based polymer and 0.5-10 pts.wt. of a metallic salt of naphthenic acid or octylic acid or lauric acid and does not contain lead. The flame retardant resin composition with consideration of the environment comprises 100 pts.wt. of a nonhalogen-based polymer, 0.5-10 pts.wt. of a metallic salt of naphthenic acid or octylic acid or lauric acid and 40 pts.wt. of magnesium hydroxide or aluminum hydroxide, and does not contain lead.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-172457
(P2001-172457A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターム(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-----------|
| C 0 8 L 27/04 | | C 0 8 L 27/04 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/22 | | C 0 8 K 3/22 | |
| 5/098 | | 5/098 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-355805

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 清

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社パワーシステム研究所内

Fターム(参考) 4J002 AC091 BB241 BB271 BD041

BD051 BD101 DE077 DE147

EG016 EG036 EG046 EG086

FA087 FB087 FB097 FB167

FD020 FD030 FD137 GQ01

(54) 【発明の名称】 環境に配慮した難燃性樹脂組成物並びにそれを用いた絶縁電線、テープ又はチューブ

(57) 【要約】

【課題】 環境汚染がなく、不飽和ポリエステル系含浸ワニスの乾燥性に問題のない製品を実現できる難燃性樹脂組成物、並びにこれを用いた絶縁電線、テープ又はチューブの提供。

【解決手段】 ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部含有し、鉛を含有しない環境に配慮したハロゲン系樹脂組成物、及び、非ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを40重量部以上含有し、鉛を含有しない環境に配慮した難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部含有し、鉛を含有しないことを特徴とする環境に配慮したハロゲン系樹脂組成物。

【請求項2】金属塩の金属成分がマンガン、コバルト、亜鉛、銅、カルシウム及びスズから選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載の環境に配慮した難燃性樹脂組成物。

【請求項3】ハロゲン系ポリマがポリ塩化ビニルであることを特徴とする請求項1記載の環境に配慮した難燃性樹脂組成物。

【請求項4】非ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを40重量部以上含有し、鉛を含有しないことを特徴とする環境に配慮した難燃性樹脂組成物。

【請求項5】金属塩の金属成分がマンガン、コバルト、亜鉛、銅、カルシウム及びスズから選ばれたものであることを特徴とする請求項4記載の環境に配慮した難燃性樹脂組成物。

【請求項6】導体外周の絶縁体が、請求項1又は請求項4に記載の難燃性樹脂組成物からなることを特徴とする絶縁電線。

【請求項7】請求項1又は請求項4に記載の難燃性樹脂組成物をチューブ成形してなることを特徴とするテープ。

【請求項8】請求項1又は請求項4に記載の難燃性樹脂組成物をテープ成形してなることを特徴とするチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛を含まない環境に配慮した難燃性樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を用いた絶縁電線、テープ又はチューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリ塩化ビニルに代表されるハロゲン系ポリマは、電気、機械特性に加えて難燃性に優れるため、電線の絶縁体や電気絶縁性テープおよびチューブとして広く使用されている。このハロゲン系ポリマには耐熱性を高めるため、三塩基性硫酸鉛やフタル酸鉛などの鉛系安定剤が多用されるが、近年、有害な鉛が電線焼却時に飛灰として大気中に拡散したり、埋め立て時に地下水に溶出するなどの環境汚染が懸念されている。

【0003】このことから、鉛化合物の代わりに、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウムに代表されるカルシウム、亜鉛、バリウムを金属成分として持つ脂肪酸金属塩、ハイドロタルサイト類、ポリオール、 β -ジケトン化合物及びその金属塩な

どの鉛を含まない化合物いわゆる非鉛系安定剤で耐熱性を高めた組成物が提案されている。

【0004】一方、最近、鉛の他に有害性の高いハロゲン化水素やダイオキシンの原因となるハロゲンを含まない絶縁体からなる通称エコ電線（エコマテリアル電線）が登場している。これはポリエチレンに代表される非ハロゲン系ポリマに、無機難燃剤の1種である水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムを配合して難燃化した絶縁体を有する電線である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、鉛を含まず環境に配慮したこれらの電線を電源トランス等の口出し線として用いたとき、従来の鉛を含む電線に比べて、含浸剤である不飽和ポリエステル系ワニスが乾燥しにくいという欠点があることが分った。

【0006】本発明の目的は、不飽和ポリエステル系含浸ワニスの乾燥性に問題のない製品を実現できる鉛を含有しない難燃性樹脂組成物、並びにこれを用いた絶縁電線、テープ又はチューブを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部含有し、鉛を含有しない環境に配慮した難燃性樹脂組成物を提供する（請求項1）。

【0008】又、本発明は、非ハロゲン系ポリマ100重量部に対してナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を0.5～10重量部、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを40重量部以上含有し、鉛を含有しない環境に配慮した難燃性樹脂組成物を提供する（請求項4）。

【0009】更に、本発明は、上記難燃性樹脂組成物を導体外周に被覆した絶縁電線、テープ成形したテープ及びチューブ成形したチューブを提供するものである。

【0010】本発明においては、上記組成物を銅やアルミニウム等の導体外周に押出等により被覆することにより絶縁電線を得ることができ、又、テープ又はチューブ成形することによりテープ又はチューブを得ることができる。

【0011】本発明者らは不飽和ポリエステル系ワニスの乾燥性に影響を与える因子を鋭意検討した結果、従来ハロゲン系ポリマ組成物の耐熱性を高めるために用いてきた鉛化合物がワニスの乾燥性を著しく高めていた事実を見出した。この鉛に代わるワニス乾燥効果を持つ化合物を広範に探索した結果、ナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩が有効であることを見出した。

【0012】

【発明の実施の形態】金属成分としては環境汚染を小さくするためマンガン、コバルト、亜鉛、銅、カルシウム及びスズの中から選択することが好ましい。ナフテン酸

又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。一方、これら金属塩の配合量はハロゲン系ポリマ100重量部に対して0.5~10重量部とする必要があり、0.5重量部未満では乾燥性を高める効果がなく、10重量部を超えて配合すると成形体の耐熱性が損なわれるためである。

【0013】本発明で使用できるハロゲン系ポリマとしては、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレンゴム、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エチル共重合体などが代表的であるが、これに限るものではない。又、これらのハロゲン系ポリマを2種類以上組み合わせたポリマブレンドであってもよい。更に、ハロゲン系ポリマとポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、ニトリルゴム、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタンなど非ハロゲン系ポリマとのポリマブレンドとして使用することもできる。

【0014】ハロゲン系ポリマの耐熱性を高めるために使用する安定剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウムなどに代表されるカルシウム、亜鉛、バリウムを金属成分として持つ脂肪酸金属塩、ハイドロタルサイト、ポリオール、 β -ジケトン化合物及びその金属塩などであり、定法に従って、これらを組み合わせて使うこともできる。

【0015】ハロゲン系ポリマがポリ塩化ビニルの場合、可塑剤としてジ-（2-エチルヘキシル）フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸系エステル、トリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等のトリメリット酸系エステル、テトラ-（2-エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラ-n-オクチルピロメリテート、テトライソノニルピロメリテート等のピロメリット酸系エステルの他にアジピン酸系エステル、セバシン酸系エステル、アゼライン系酸エステル、塩化パラフィンなどを定法に従って、1種あるいは2種以上組み合わせて使うことができる。これら可塑剤の配合量はポリ塩化ビニル100重量部あたり40~80重量部程度であるが、硬度や耐熱性の要求によって増減するので特に規定するものではない。

【0016】一方、本発明における非ハロゲン系ポリマとしてはポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-オクテン1共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-スチ

レン共重合体、エチレンプロピレンゴム、スチレン-エチレンブチレン-スチレン共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン、シリコンゴムなどが代表的であるが、これに限るものではない。また、2種類以上のポリマを組み合わせポリマブレンドとすることもできる。

【0017】これらの非ハロゲン系ポリマを難燃化するための水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムについては特に規定しないが、好ましくは粒子径が1 μ m前後でステアリン酸、ステアリン酸ナトリウムあるいはシランカップリング剤またはチタネートカップリング剤で表面処理されているものが望ましい。また、ニッケルや亜鉛を固溶したタイプの水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムも使用することができる。水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムの配合量を非ハロゲン系ポリマ100重量部あたり40重量部以上に規定したのは、この量未満ではJIS規格の60度傾斜燃焼試験に合格することが難しいからである。上限値は特に規定しないが、組成物の成形加工性及び成形体の機械的強度等を考慮すると350重量部程度である。なお、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムは併用することも可能である。

【0018】本発明の樹脂組成物には定法に従って、滑剤、充填剤、難燃助剤、プロセスオイル、着色剤、酸化防止剤、防蟻剤、防鼠剤、加工助剤、耐候付与剤、発泡剤などを加えることができる。また、電子線照射や有機過酸化物を用いて架橋性の樹脂組成物とすることもできる。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例と共に説明する。表1の各例に示す配合成分を所定量秤量し、バンパリーミキサーで混練して押出用のコンパウンドを作製した。ただし、実施例7、8、比較例5についてはバンパリーミキサー混練時に架橋が起きるのを防ぐため、有機過酸化物であるジクミルパーオキシドを除いて混練し、別工程で低温のミキシングロールによって有機過酸化物を分散させた。このようにして作製したコンパウンドを170℃に設定した65mm押出機に導入し、断面積0.5mm²のスズめっき銅導体上に0.5mmの厚さに押し出して電線を得た。有機過酸化物で架橋を行う実施例7、8、比較例5は、引き続き230℃の加硫筒の中で架橋反応を行い絶縁電線を得た。また、電子線照射架橋を行う実施例6、12、比較例7については、別工程で10Mradの電子線を照射して絶縁電線を得た。

【0020】このようにして作製した絶縁電線に対して、次のような特性試験を行い、その結果を表1の下欄に示した。

【0021】ワニス乾燥性：電線試料を不飽和ポリエステル系ワニス（主材：WP-2952F2G（Y）、硬化剤：CT-38T2、主材/硬化剤=100/2（重

量比)、日立化成製)に常温で浸漬後、引き上げ110℃の高温槽中で乾燥させた。この条件で1時間以内に乾燥したものを良、乾燥せずにべたついているものを悪とした。なお、判定は指による触診によった。

【0022】耐熱性：電線の耐熱性を熱劣化の伸び残率で判断した。120℃のギアオープン中で20日間加熱し、加熱後の伸び残率(%)が80%以上のものを合格

とした。

【0023】難燃性：JIS規格の60度傾斜燃焼試験を行い、着火後60秒以内に消火したものを合格とした。

【0024】

【表1】

| 項 目 | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | 比 較 例 | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ポリ塩化ビニル(重合度1300) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | | | |
| 塩素化ポリエチレン(塩素量40%) | | | | | | | 100 | 60 | | | | | | | | | 100 | | |
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体(アクリル酸エチル10%, MI0.5) | | | | | | | | | 100 | 100 | 100 | | | | | | | 100 | |
| エチレン-酢酸ビニル共重合体(VA28%, MI1) | | | | | | | | 40 | | | | 100 | | | | | | | 100 |
| カルシウム/亜鉛系安定剤(RUP103,旭電化製) | 10 | 10 | 10 | 10 | | | 5 | 5 | | | | | | 10 | 10 | 10 | 5 | | |
| ヘリウム/亜鉛系安定剤(RUP14,旭電化製) | | | | | 10 | 10 | | | | | | | | | | | | | |
| 三塩基性硫酸鉛 | | | | | | | | | | | | | 10 | | | | | | |
| トリ-(2-エチルヘキシル)トリメレート | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | | | | | | | 60 | 60 | 60 | 60 | | | |
| ジメチルパーオキサイド | | | | | | | 2 | 2 | | | | | | | | | 2 | | |
| トリメチロールプロパントリメタクリレート | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノン重合体 | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 0.5 | 0.5 |
| 三酸化アンチモン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | | | | | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | | |
| 焼成クレー | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | | | | | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | | |
| 水酸化マグネシウム(キヌマ5A,協和化学製) | | | | | | | | | 40 | 80 | | 200 | | | | | | 30 | 200 |
| 水酸化アルミニウム(ハイシライトH42S,昭和電工製) | | | | | | | | | | | 100 | | | | | | | | |
| カーボンブラック(シース-G116,東海カーボン製) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ナフテン酸マンガン | 0.5 | | | 10 | | | | | | | | | | | | 0.3 | 11 | | |
| ナフテン酸銅 | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ナフテン酸コバルト | | | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ナフテン酸亜鉛 | | | | | 4 | | | | | | | | | | | | | | |
| ナフテン酸カルシウム | | | | | | 10 | | | | | | | | | | | | | |
| ナフテン酸スズ | | | | | | | 6 | | | | | | | | | | | | |
| オクチル酸銅 | | | | | | | | 4 | | | | | | | | | | | |
| オクチル酸亜鉛 | | | | | | | | | 6 | | | | | | | | | | |
| オクチル酸カルシウム | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | |
| オクチル酸マンガン | | | | | | | | | | | 4 | | | | | | | | |
| ジブチルスズシラレート | | | | | | | | | | | | 1 | | | | | | | |
| 特 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ワニス乾燥性 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 悪 | 悪 | 良 | 悪 | 悪 |
| 熱劣化後の伸び残率(%) | 110 | 100 | 105 | 80 | 90 | 85 | 90 | 95 | 88 | 95 | 100 | 105 | 104 | 100 | 102 | 50 | 105 | 85 | 85 |
| 性 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| JIS規格60度傾斜燃焼試験 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

(注)実施例6、7、8、12、比較例5、7は架橋材料

【0025】本発明で規定するナフテン酸またはオクチル酸またはラウリン酸の金属塩を用いた実施例1~12はワニス乾燥性に優れ、耐熱性、難燃性とも問題ない。従来の鉛を含むポリ塩化ビニルを用いた比較例1は、環境汚染の懸念はあるが、ワニス乾燥性、耐熱性、難燃性とも優れている。

【0026】これに対し、比較例2、5、7は鉛を含まないポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、難燃化されたエチレン-酢酸共重合体の例であり、本発明で規定するナフテン酸またはオクチル酸またはラウリン酸の金属塩を配合していないため、ワニス乾燥性が悪い。また、比較例3、4はナフテン酸金属塩の配合量が本発明の規定値を外れる例である。比較例3は規定量以下の例であ

り、ワニス乾燥性が悪い。比較例4は規定量以上の例であり、絶縁体の耐熱性が悪くなっている。また、比較例6は難燃剤である水酸化マグネシウムの配合量が本発明の規定量に満たない例であり、難燃性が劣っている。

【0027】

【発明の効果】以上説明してきた通り、本発明で規定するナフテン酸又はオクチル酸又はラウリン酸の金属塩を配合し、鉛を含まない樹脂組成物、並びにこの樹脂組成物を使用した絶縁電線、テープ、チューブは難燃性、耐熱性はもとより、環境汚染がなく、しかも不飽和ポリエステルワニスの乾燥性に優れており、その工業的価値は極めて高いものである。